

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-145599  
(43)Date of publication of application : 24.05.1994

---

(51)Int.Cl. C09D183/04

---

---

(21)Application number :	04-296953	(71)Applicant :	TORAY IND INC
(22)Date of filing :	06.11.1992	(72)Inventor :	YAMAHO YUKA TOMIKAWA MASAO ASANO MASAYA

---

**(54) COATING COMPOSITION****(57)Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a coating compsn. excellent in applicability and storage stability.

**CONSTITUTION:** A coating compsn. contains a siloxane polymer which is obtd. by adding water and a catalyst to an alkoxysilane to hydrolyze and condense the alkoxysilane and then removing water and the catalyst from the reaction soln.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	17.09.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	29.01.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145599

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)IntCl.

C 0 9 D 183/04

識別記号

PMS

庁内整理番号

8319-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-296953

(22)出願日 平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 山舘 有香

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 富川 真佐夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 浅野 昌也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 コーティング用組成物

(57)【要約】

【構成】本発明は、アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるシロキサンポリマーを含有することを特徴とするコーティング用組成物に関する。

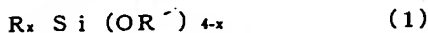
【効果】本発明のコーティング用組成物は、塗布性に優れており、塗布後の被膜にムラ、筋などの欠陥が発生しない。また、保存中も粘度変化、塗布性劣化がなく、保存安定性が優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるシロキサンポリマーを含有することを特徴とするコーティング用組成物。

【請求項2】シロキサンポリマーが、アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から疎水性有機溶剤を用いて抽出した有機層を水洗することによって、水および触媒を除去して得られるシロキサンポリマーであることを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物。

【請求項3】シロキサンポリマーの原料であるアルコキシシランが、下記一般式(1)で表されるアルコキシシランであることを特徴とする請求項1または2記載のコーティング用組成物。



(ただし、R、R'は同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0~3の整数である。)

【請求項4】さらに、熱によって反応促進剤を発生する化合物を含有することを特徴とする請求項1~3いずれか記載のコーティング用組成物。

【請求項5】熱によって反応促進剤を発生する化合物が熱酸発生剤であることを特徴とする請求項4記載のコーティング用組成物。

【請求項6】熱によって反応促進剤を発生する化合物が熱塩基発生剤であることを特徴とする請求項4記載のコーティング用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シロキサンポリマーを含有したコーティング用組成物に関するものであり、さらに詳しくは塗布性および保存安定性の優れたコーティング用組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シロキサンポリマーを含有したコーティング用組成物を得る方法としては、クロロシランを加水分解縮合させる方法が古くから知られている。しかし、この方法では原料が塩素化合物であるために、得られるコーティング用組成物にクロルイオンが混入し、電子材料用途には適さないものであった。

【0003】このクロルイオンの混入を防ぐ方法としてアルコキシシランを原料とする方法が開示されている。すなわち、親水性溶媒中でアルコキシシランを水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液を必要に応じて、所定の濃度に濃縮あるいは希釈したものをコーティング用組成物とするものである。

【0004】しかし、この方法では、得られるコーティング用組成物の塗布性は悪く、保存安定性にも劣るもの

であった。

【0005】すなわち、塗布性不良の原因について本発明者らが詳細な検討を行なったところ、シロキサンポリマーが疎水性であるにもかかわらず、加水分解のために加えた水の過剰分や縮合反応によって生成した水の除去が不十分であるため、溶剤成分に水が含まれていることが主原因であることが判った。

【0006】また、保存安定性不良については、加水分解促進剤に加えた触媒の除去についても不十分であるために、保存中に徐々に加水分解縮合が進行していることが主原因であることが判った。

【0007】つまり、水の除去のみ、あるいは触媒の除去のみでは塗布性の向上、保存安定性の向上のいずれをも達成不可能なことが判明した。すなわち、水の除去のみを行なって塗布性の向上を図っても、触媒が存在する限りは脱水縮合反応の進行によって水が生成するため、経時的に塗布性が劣化してしまうのである。また、触媒の除去のみを行なって保存安定性の向上を図っても、水の存在は加水分解を十分に進行させてしまうのである。

【0008】すなわち、水および触媒の双方を除去した場合のみ、塗布性および保存安定性が共に優れたコーティング用組成物が得られることを見出し、本発明に到達したものである。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗布性および保存安定性が共に優れたコーティング用組成物を提供することにある。

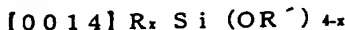
## 【0010】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるシロキサンポリマーを含有することを特徴とするコーティング用組成物により達成される。

【0011】以下、本発明の構成を順に説明する。

【0012】本発明において用いられるシロキサンポリマーは、アルコキシシランに水および触媒を加えて加水分解縮合させた反応溶液から、水および触媒を除去して得られるものである。

【0013】シロキサンポリマーの原料となるアルコキシシランは、そのアルコキシ基が加水分解性を有しているものであれば特に限定されないが、好ましくは、次の一般式(1)で表されるものである。



(1)

(ただし、R、R'は同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基を表す。また、xは0~3の整数である。)

一般式(1)で表されるアルコキシシランの具体例としては、テトラヒドロキシシラン、テトラメトキシシラ

ン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフルオロメチルメトキシシラン、トリフルオロエチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。好ましくは、メチルトリメトキシシラン40~100モル%、フェニルトリメトキシシラン0~40モル%、およびジメチルジメトキシシラン0~40モル%から成る組成物であり、さらに好ましくはメチルトリメトキシシラン50~80モル%、フェニルトリメトキシシラン10~30モル%、およびジメチルジメトキシシラン10~40モル%から成る組成物である。

【0015】アルコキシシランの加水分解縮合反応は無溶媒で行っても良いが、通常は溶媒中で行なわれる。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルブタノールなどの疎水性有機溶媒がさらに好ましい。溶媒の量としては、任意に選択可能であるが、アルコキシシラン1重量に対して、0.1~3.0倍重量の範囲で用いるのが好ましい。

【0016】加水分解縮合反応をさせるために用いられる水としては、イオン交換水が好ましく、その量としては、アルコキシシラン1モルに対して、1~4倍モルの範囲で用いるのが好ましい。また、加水分解縮合反応させるために用いる触媒は酸触媒が好ましく、塩酸、硫酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、ほう酸などが好ましい例としてあげられる。

【0017】加水分解縮合反応の温度および時間としては、反応系の凝固点から沸点の範囲で適宜選択されるが、高分子量のシロキサンポリマーを得るには、還流下で1~100時間行なうのが好ましい。

【0018】反応溶液から水および触媒を除去する方法としては特に限定されない。例えば、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、モレキュラーシーブなどの吸着剤および乾燥剤などを用いて行うことができるが、好ましくは、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの疎水性有機溶剤を用いて該反応溶液からシロキサンポリマーを抽出し、その有機層を水洗する方法である。上記疎水性有機溶剤の中で特に好ましいものは、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチルである。有機層を、水洗後、完全に水分を除去するために、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウムなどの乾燥剤を用いることも可能である。

【0019】水洗後、あるいは水洗乾燥後の溶液をそのままコーティング用組成物とすることも可能であるが、

必要に応じて、溶剤を追加あるいは除去して粘度を調整すること、さらには溶剤を除去してシロキサンポリマーを単離し、再び所望の溶剤に溶解しコーティング用組成物とすることも好ましく行われる。コーティング用組成物中のシロキサンポリマーの好ましい割合としては、10~60重量%である。

【0020】ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、ノルマルブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを挙げることができる。

【0021】本発明におけるコーティング用組成物は、さらに、熱によって反応促進剤を発生する化合物を含有することが好ましい。すなわち、該化合物は、後述の加熱キュア時に反応促進剤を発生するので、該化合物を添加することによって、加熱後の膜をより緻密なものとすることができる。

【0022】熱によって反応促進剤を発生する化合物としては、特に限定されないが、熱酸発生剤、あるいは熱塩基発生剤が好ましい。具体的には、熱酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、トリ(ニトロベンジル)フォスフェート、トリアニソインフォスフェート、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩など、熱塩基発生剤としては、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメートなどを挙げることができる。これらの化合物の使用量としては、シロキサンポリマーに対して、0.1~5重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.2~2重量%である。

【0023】次に、本発明のコーティング用組成物の使用方法を説明する。

【0024】本発明のコーティング用組成物をスピナー、ディッピングなどの公知の方法によってシリコンウエハー、セラミックス板などの基板に塗布し、乾燥する。乾燥後の膜厚としては、0.5~5.0 $\mu$ m、乾燥温度としては、50~150 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましい。

【0025】つづいて、乾燥後の膜を、加熱キュアすることによって、組成物は、完全に硬化しコーティング膜となる。キュア温度としては、200~450 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましい。

【0026】本発明のコーティング用組成物は、半導体素子の保護膜、層間絶縁膜、導波路形成用材料、位相シフター用材料、さらには各種電子部品の保護膜として用いることができるが、これらに限定されない。

【0027】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0028】実施例1

メチルトリメトキシシラン136g (1.0mol) に、イオン交換水60g、酢酸3gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、24時間反応させた。その後、酢酸ブチル500gを用いてシロキサンポリマーを抽出し、得られた有機層にイオン交換水200gを加えて振とうし、静置後、水層を分離除去した。得られた有機層を濃縮して、コーティング用組成物を得た。上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布したところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。

【0029】また、このコーティング用組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

#### 【0030】比較例1

実施例1と同様に、メチルトリメトキシシラン136g (1.0mol) に、イオン交換水60g、酢酸3gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、24時間反応させた。得られた溶液を濃縮して、コーティング用組成物を得た。

【0031】上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布したところ、多数のクレーター状のムラが見られた。さらに、このコーティング用組成物は室温保存により、粘度上昇が見られ、塗布性および保存安定性に劣るものであった。

#### 【0032】実施例2

メチルトリメトキシシラン190g (1.4mol)、ジメチルジメトキシシラン72g (0.6mol)、フェニルトリメトキシシラン7.9g (0.4mol)をメチルイソブチルケトン90gに溶解し、これに、イオン交換水120g、リン酸10gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、3時間反応させた。その後、メチルイソブチルケトン1000gを用いてシロキサンポリマーを抽出し、得られた有機層にイオン交換水1000gを加えて振とうし、静置後、水層を分離除去した。得られた有機層を濃縮して、コーティング用組成物を得た。

【0033】上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。

【0034】また、このコーティング用組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

#### 【0035】比較例2

実施例2と同様に、メチルトリメトキシシラン190g (1.4mol)、ジメチルジメトキシシラン72g (0.6mol)、フェニルトリメトキシシラン7.9g (0.4mol)をメチルイソブチルケトン90gに溶解し、これに、イオン交換水120g、リン酸10gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、3時間反応させた。得られた溶液を濃縮し

て、コーティング用組成物を得た。

【0036】上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示したが、室温で3ヶ月保存後、ゲル化し、保存安定性に劣るものであった。

#### 【0037】実施例3

テトラメトキシシラン304g (2.0mol)、メチルトリメトキシシラン136g (1.0mol)、ジメチルジメトキシシラン60g (0.5mol)、をメタノール100gに溶解し、これに、イオン交換水200g、塩酸15gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、8時間反応させた。その後、この溶液をイオン交換樹脂1kgを充填したカラムに通し、水および触媒を除去し、得られた有機層を濃縮して、シロキサンポリマーを得た。このポリマー20gをプロピレングリコールモノメチルエーテル30gに溶解し、さらにベンゾイントシレート0.1gを加え、コーティング用組成物を得た。

【0038】上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いてコートしたところ、ムラのない良好な膜が得られ、良好な塗布性を示した。

【0039】また、さらに、このコーティング用組成物は室温で3ヶ月保存後も、粘度上昇は見られず、塗布性の劣化も見られず、良好な保存安定性を有していた。

#### 【0040】比較例3

実施例3と同様に、テトラメトキシシラン304g (2.0mol)、メチルトリメトキシシラン136g (1.0mol)、ジメチルジメトキシシラン60g (0.5mol)、をメタノール100gに溶解し、これに、イオン交換水200g、塩酸15gを攪拌しながら加えた。得られた溶液を加熱し、還流させながら、8時間反応させた。

【0041】得られた溶液をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いてコートしたところ、多数のクレーター状のムラが見られ、また、室温で1ヶ月保存後ゲル化し、塗布性および保存安定性に劣るものであった。

#### 【0042】実施例4

実施例2で得たコーティング用組成物にさらにベンゾイントシレートをシロキサンポリマーに対して、0.5重量%添加した。

【0043】上記コーティング用組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布したところ、ベンゾイントシレート未添加品と同様の良好な塗布性と保存安定性を有していた。

【0044】塗布膜を、100℃で乾燥後、300℃で加熱キュアし、コーティング膜を得た。電子顕微鏡により観察したところ、キュア後の膜はより緻密な膜となっていた。

#### 【0045】実施例5

実施例3で得たコーティング用組成物にさらにニトロベンジルシクロヘキシルカルバメートをシロキサンポリマーに対して、2.0重量%添加した。

【0046】上記コーティング用組成物をシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布したところ、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート未添加品と同様の良好な塗布性と保存安定性を有していた。

【0047】塗布膜を、85℃で乾燥後、350℃で加

熱キュアし、コーティング膜を得た。電子顕微鏡により観察したところ、キュア後の膜はより緻密な膜となっていた。

【0048】

【発明の効果】本発明のコーティング用組成物は、塗布性に優れており、塗布後の被膜にムラ、筋などの欠陥が発生しない。また、保存中も粘度変化、塗布性劣化がなく、保存安定性が優れている。